

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-123993

(43) 公開日 平成6年(1994)5月6日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	5/147	5 0 4	6956-2H	
	5/06	3 7 1	9221-2H	

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平4-273006

(22) 出願日 平成4年(1992)10月12日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 伊丹 明彦

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 渡邊 一雅

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 鈴木 真一

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

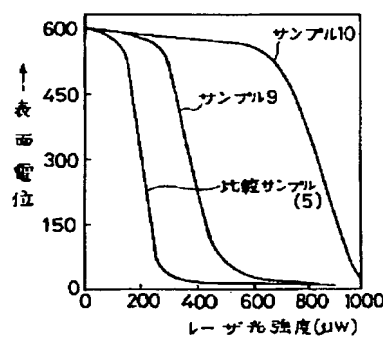
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

(57) 【要約】

【目的】 特性変動が少く画像特性が良好で耐用性がよく、更に感度調整自由で生産性の高い各種高速機用の感光体の提供。

【構成】 感光層の赤外域780nmの透過率を90%以下とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に感光層、保護層を順次積層してなる電子写真感光体において、前記保護層の780nmの単色光に対する透過率が90%以下であることを特徴とする電子写真感光体。

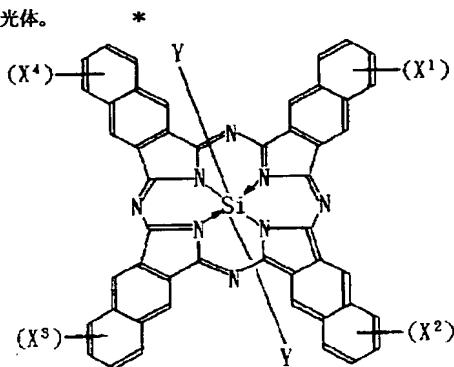
【請求項2】 前記保護層が赤外吸収色素を含有することを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

* 【請求項3】 前記赤外吸収色素がナフトロシアンニンであることを特徴とする請求項2記載の電子写真感光体。

【請求項4】 前記ナフトロシアンニンが下記一般式〔1〕で表されるシリコンナフトロシアンニンであることを特徴とする請求項3記載の電子写真感光体。

【化1】

一般式〔1〕



〔式中、Yは(Rn)₃SiO-基(Rnはアルキル基又はアリール基を表し、Rnのうち少なくとも1つは炭素数6以上のアルキル基)を表し、X¹、X²、X³、X⁴は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、或いはアルコキシ基、アリールオキシ基を表す。〕

【請求項5】 キャリア発生物質としてフトロシアンニンを含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項6】 キャリア発生物質としてCu-Kα線(波長1.541Å)に対するブラッグ角2θの27.2°に最大ピークを有するチタニルフトロシアンニンを含有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は電子写真感光体に関し、プリンタ、複写機等に有用であって、かつ露光手段として半導体レーザ光等を用いて像形成を行うときにも好適な電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来技術】近年、光導電性材料の研究が盛んに行われており、電子写真感光体をはじめとして太陽電池、イメージセンサなどの光電変換素子として応用されている。従来、これらの光導電性材料としては主として無機系の材料が用いられ、例えば電子写真感光体においては、セレン、酸化亜鉛、硫化カドミウム等の無機光導電性材料を主成分とする感光層を設けた無機感光体が広く使用されてきた。

【0003】しかしながら、このような無機感光体は複写機、プリンタ等の電子写真感光体として要求される光感度、熱安定性、耐湿性、耐久性等の特性において必ず

しも満足できるものではなかった。例えばセレンは熱や指紋の汚れ等により結晶化するために電子写真感光体としての特性が劣化しやすい。また、硫化カドミウムを用いた電子写真感光体は耐湿性、耐久性に劣り、また、酸化亜鉛を用いた電子写真感光体も耐久性に問題がある。

【0004】更に近年、環境問題が特に重要視されているがセレン、硫化カドミウム等の電子写真感光体は毒性の点で製造上、取扱上の制約が大きいという欠点を有している。

【0005】このような無機光導電性材料の欠点を改善するために種々の有機光導電性材料が注目されるようになり、電子写真感光体の感光層等に使用することが試みられるなど近年活発に研究が行われている。例えば特公昭50-10496号にはポリビニルカルバゾールとトリニトロフルオレノン含有した感光層を有する有機感光体が記載されている。しかしながらこの感光体は感度及び耐久性において十分なものではない。そのためキャリア発生機能とキャリア輸送機能を異なる物質に個別に分担させた機能分離型の電子写真感光体が開発された。

【0006】このような電子写真感光体においては、材料を広い範囲で選択できるので任意の特性を得やすく、そのため高感度、高耐久性の優れた有機感光体が得られることが期待されている。

【0007】このような機能分離型の電子写真感光体のキャリア発生物質及びキャリア輸送物質として種々の有機化合物が提案されているが、特にキャリア発生物質は感光体の基本的な特性を支配する重要な機能を担っている。そのキャリア発生物質としてはこれまでジプロモアンスアンスロンに代表される多環キノン化合物、ピリリウム化合物及びピリリウム化合物の共晶錯体、スクエアリウム化合物、フトロシアンニン化合物、アゾ化合物など

の光導電性物質が実用化されてきた。

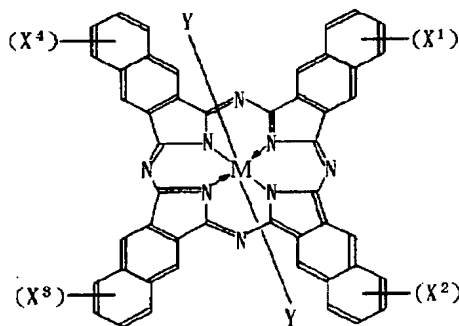
【0008】なかでも特定の結晶型を有するチタニルフタロシアニンは特に優れた特性を示すことが知られている。チタニルフタロシアニンは数多くの結晶を有し、結晶型の違いによってまったく異なった性質を示すが、なかでもCu-K α 線に対するX線回折スペクトルにおいてブラッグ角 2θ の $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ に最大ピークを有する結晶型のチタニルフタロシアニンは著しく光量子効率が高いため、このようなチタニルフタロシアニンをキャリア発生物質として用いた電子写真感光体は高速のプリンタや高速のデジタル複写機及び高速のファクシミリ等の設計にきわめて有用なものとなっている。

【0009】しかしながら、このような高い量子効率を有する化合物をキャリア発生物質として用いた場合、高い感度を有しているため僅かな光量にも反応する。この場合使用環境において僅かの光の漏れなどもすべて画像として拾われ欠陥となる場合がある。又、例えば露光手段として半導体レーザを用いた場合、照射光強度のばらつきにより感光体上に多くの光量が照射された場合には細線の再現性などに影響を与えることも予想される。また、用いる画像形成プロセスにより感光体の光減衰特性を任意に調節することが望まれているが、従来の技術ではキャリア発生物質及びキャリア輸送物質を換えない限り、光減衰特性を所望の特性にすることは不可能であった。更に、キャリア発生物質とキャリア輸送物質の組合せ等を換えることによりコスト面の上昇だけでなくイオン化ポテンシャルの差異などの要因による繰返し使用時の感光体の安定性などに問題が生じることも考えられる。これらの点から繰返し特性等の電子写真感光体に要求される諸特性を損なわずに一種の感光層を用いて電子写真感光体を種々の画像形成プロセスに適応させるための技術が望まれている。

【0010】

【発明の目的】本発明の目的は、上記問題点を克服した高感度で、高速プリンタや高速デジタル複写機或いは高*

一般式〔2〕



【0018】式中、Mは水素原子或いは金属原子を表し、好ましくはSi、Ge、Sn、Cu、Zn、Mg、Ti、V、Al、Inなどが挙げられる。またYは置換もしくは

*速ファクシミリに用いるのに有用な電子写真感光体を提供することにある。

【0011】本発明の目的はまた繰返し使用時における特性の安定した電子写真感光体を得ることにある。

【0012】本発明の更なる目的は生産安定性に優れ、特性変動が少なく画像特性に優れた電子写真感光体を得ることにある。

【0013】

【発明の構成及び効果】本発明の上記の目的は導電性支持体上に感光層と保護層を順次積層してなる電子写真感光体において、前記保護層の780nmの単色光に対する透過率を制御することによって達成される。保護層の透過率の範囲は90%以下であり、これ以上の透過率では本発明に見られるような効果が得られない。透過率を制限する手段としては種々考えられるが、一般的には保護層の780nmの吸光度を上げることにより透過率を90%以下にすることができ、例えば赤外域に吸収をもつ色素を含有させることによって目的を達成することができる。

【0014】本発明に用いられる赤外吸収色素としては780nmに吸収を有する色素であれば良いが、特にナフトロシアニン化合物は780nm付近にシャープな吸収を示し、また繰返し使用時の電位安定性に優れているので好ましい。

【0015】ナフトロシアニンについては既に種々の中心金属のナフトロシアニンが知られており、例えば特開昭63-55556号には積層感光体においてナフトロシアニンがキャリア発生物質として使用されている。しかしながら本発明の感光体では赤外吸収ナフトロシアニンはキャリアの発生による感度への機能は持たず、更にキャリア発生層ではなく保護層においてその機能を発現する点で全く異なるものである。

【0016】本発明で用いられるナフトロシアニンは次の一般式〔2〕で表される。

【0017】

〔化2〕

無置換のアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、酸素原子、シロキシ基、或いは水酸基を表し、X¹、X²、X³、X⁴は水素原子、ハロゲン原

子、アルキル基、或いはアルコキシ基、アリールオキシ基を表す。

【0019】更に、本発明に使用されるナフトロシアン化合物は、保護層中でバインダに溶解させた形で使用するには有機溶媒や種々のバインダへの溶解性の高いナフトロシアンが好ましく、例えば炭素数の大きいアルキル基を分子内に有するものは溶解性が高く、炭素数が6以上のアルキル基を有することが好ましい。

【0020】従って、一般式〔2〕で表されるナフトロシアン中、M、Y、Xを特定し、前記〔化1〕に示し*

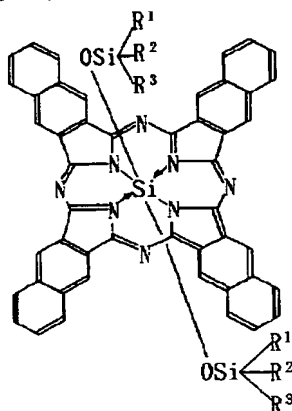
*た一般式〔1〕で表されるシリコンナフトロシアンが特に好ましい。

【0021】また、これらのシリコンナフトロシアンはJ. Am. Chem. Soc., 106, 7404 (1984)に記載されてある方法にしたがって合成することができる。

【0022】以下に本発明に用いられるシリコンナフトロシアンの具体例を次に示す。

【0023】

〔化3〕



No.	R ¹	R ²	R ³
(1)	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃
(2)	CH ₃	CH ₃	C ₁₈ H ₃₇
(3)	CH ₃	CH ₃	C ₈ H ₁₇
(4)		-CH=CH ₂	CH ₃
(5)			CH ₃
(6)	CH ₃	C ₃ H ₇	
(7)	C ₈ H ₁₇	C ₈ H ₁₇	C ₈ H ₁₇
(8)		CH ₃	C ₈ H ₁₇
(9)	CH ₃	CH ₃	C ₁₄ H ₂₉
(10)	CH ₃	CH ₃	C ₁₀ H ₂₁

【0024】

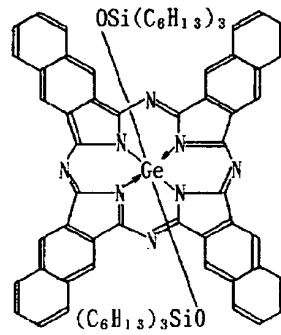
〔化4〕

(5)

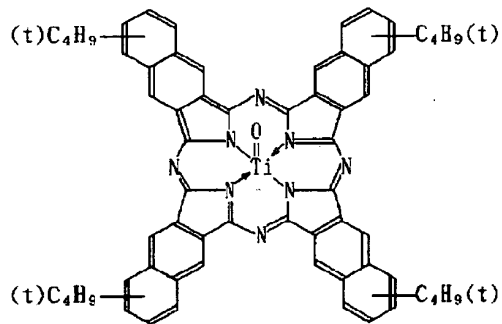
特開平6-123993

(11)

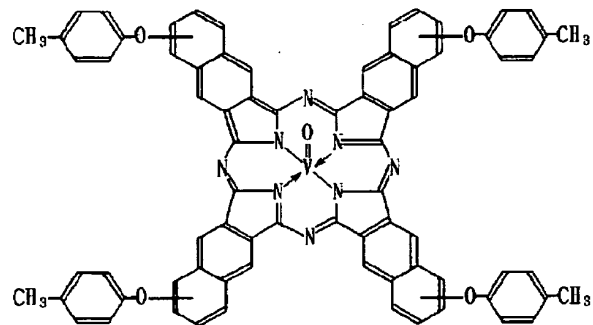
8



(12)



(13)



【0025】

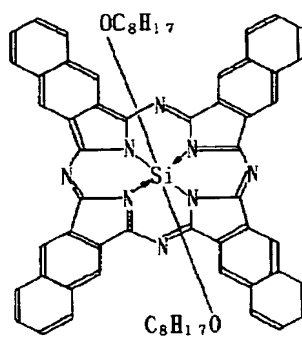
【化5】

(6)

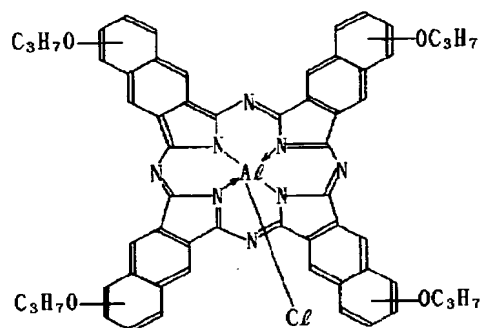
特開平6-123993

9
(14)

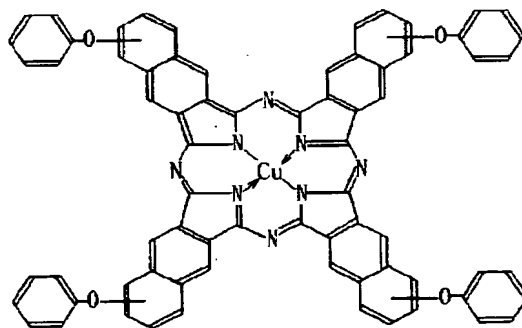
10



(15)



(16)

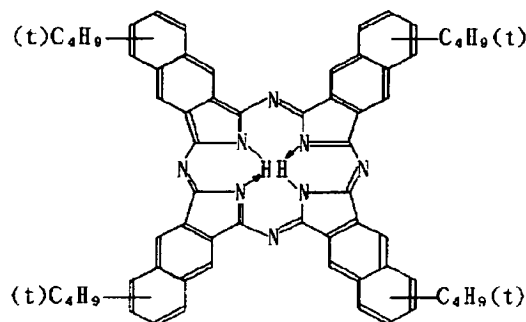


[0026]

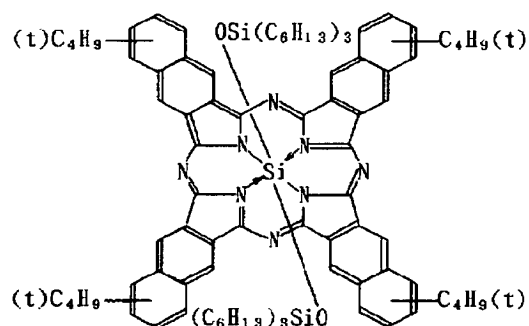
[化6]

11
(17)

12



(18)



【0027】本発明に用いられるキャリア発生物質としてはLD光に対して感度を有するものであればかまわないが、具体的には α , β , τ , X等の結晶型の無金属フタロシアニン、A, B, Cの各型結晶、アモルファス及びブラック角 2θ の 27.2° に最大ピークを有するチタニルフタロシアニン、チタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混品に代表される複数のフタロシアニンの混品、銅フタロシアニン等に代表される各種の金属フタロシアニン、ナフタロシアニン、その他ポルフィリン誘導体、アゾ化合物、ジプロモアンソアンソロンに代表される多環キノン化合物、ピリリウム化合物及びピリリウム化合物の共晶錯体、スクエアリウム化合物などが挙げられ、なかでもブラック角 2θ の $27.2^\circ \pm 0.2$ に最大ピークを有するチタニルフタロシアニンが好ましく、更にブラック角 2θ ($\pm 0.2^\circ$) の 9.5° 、 24.1° 、 27.2° にピークを有するチタニルフタロシアニンが最も好ましい。

【0028】X線回折スペクトルは次の条件で測定され、ここでのピークとは、ノイズとは異なった明瞭な鋭角の突出部のことである。

【0029】

X線管球	Cu	
電圧	40.0	KV
電流	100	mA

スタート角度	6.0	deg.
ストップ角度	35.0	deg.
ステップ角度	0.02	deg.
測定時間	0.50	sec.

30 本発明の電子写真感光体は上記キャリア発生物質を併用してもよい。

【0030】次に、本発明の電子写真感光体に用いられるキャリア輸送物質としては種々のものを使用できるが、代表的なものとして例えばオキサゾール、オキサジアゾール、チアゾール、チアジアゾール、イミダゾール等に代表される含窒素複素環核及びその縮合環核を有する化合物、ポリアリーラルカン系の化合物、ピラゾリン系化合物、ヒドラゾン系化合物、トリアリーラルアミン化合物、スチリル系化合物、ポリス（ビス）スチリル系化合物、スチリルトリフェニルアミン系化合物、 β -フェニルスチリルフェニルアミン系化合物、プタジエン系化合物、ヘキサトリエン系化合物、カルバゾール系化合物、縮合多環系化合物等が挙げられる。これらのキャリア輸送物質の具体例としては例えば特開昭61-107356号に記載のキャリア輸送物質を挙げることができるが、特に代表的なものの構造を次に示す。

【0031】

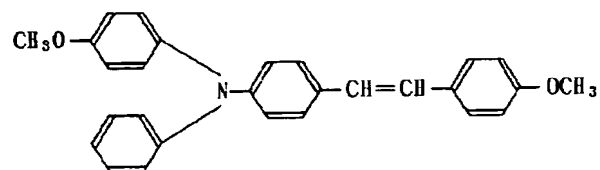
【化7】

(8)

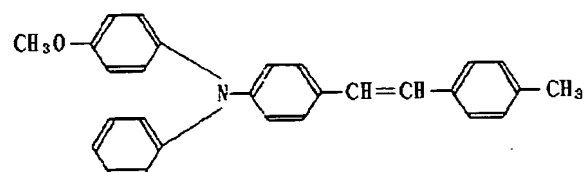
特開平6-123993

¹³
(1)

¹⁴



(2)



[0032]

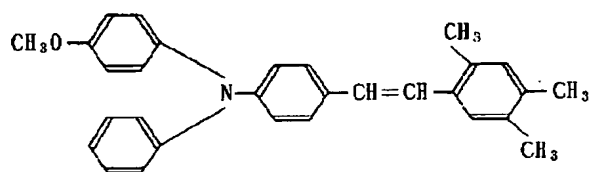
[化8]

(9)

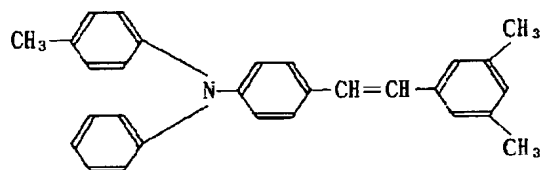
特開平6-123993

15
(3)

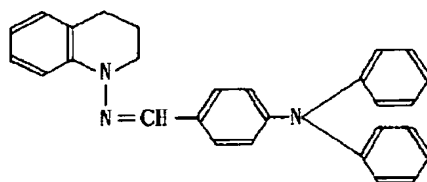
16



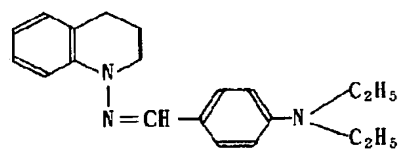
(4)



(5)



(6)



[0033]

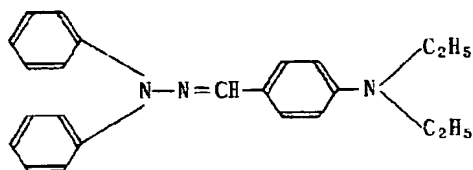
【化9】

(10)

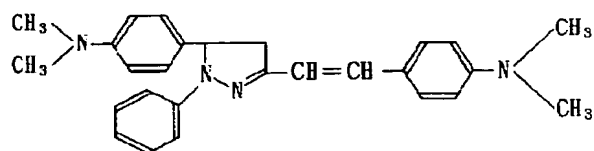
特開平 6 - 1 2 3 9 9 3

¹⁷
(7)

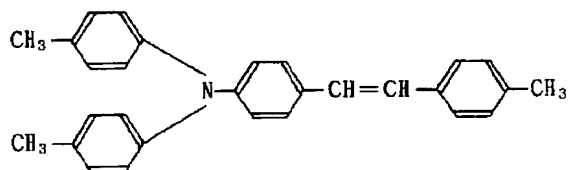
¹⁸



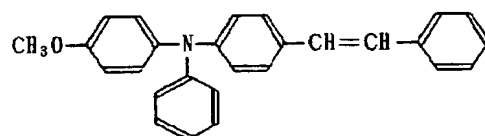
(8)



(9)



(10)

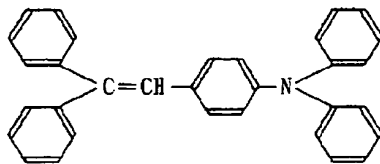


【 0 0 3 4 】

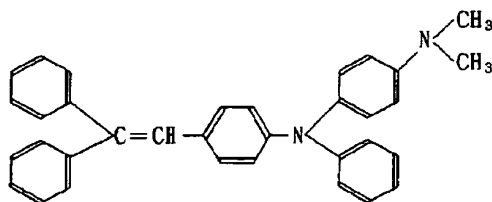
【 化 1 0 】

19
(11)

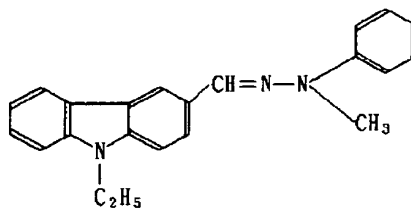
20



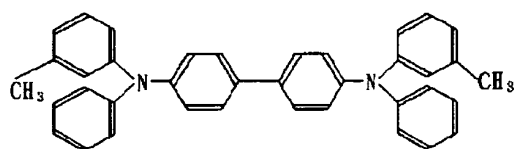
(12)



(13)



(14)



【0035】

【化11】

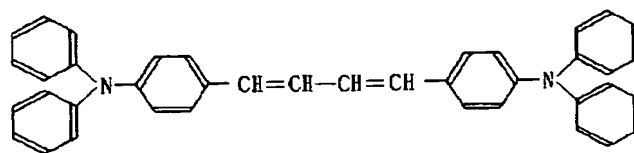
(12)

特開平 6 - 1 2 3 9 9 3

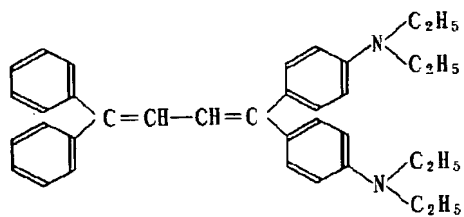
21

22

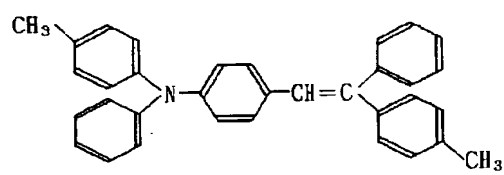
(15)



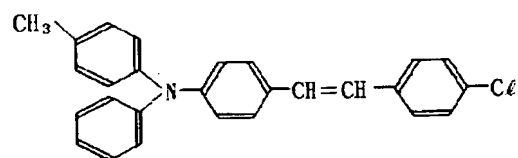
(16)



(17)



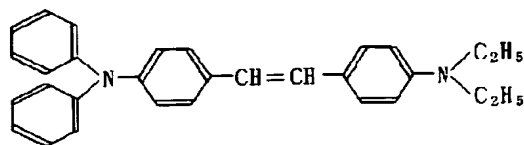
(18)



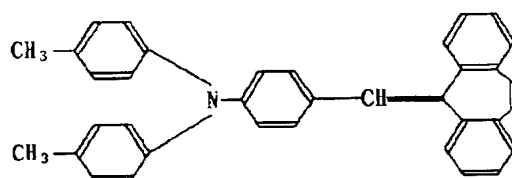
【 0 0 3 6 】

【 化 1 2 】

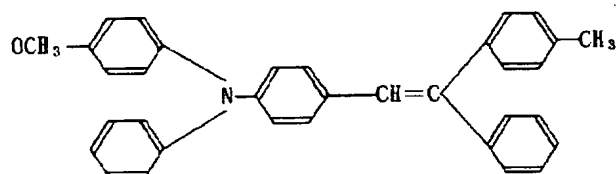
(19)



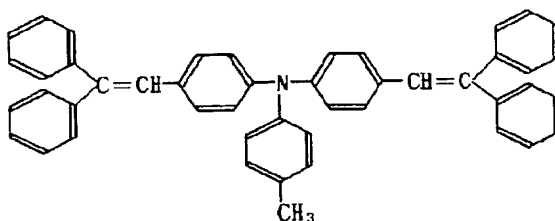
(20)



(21)



(22)



【0037】感光体の構成は種々の形態が知られている。本発明の感光体はそれらのいずれの形態もとるうるが、通常は図1の(1)から(8)のような構成となる。

【0038】(1)に示す層構成は、導電性支持体1上にキャリア発生層2を形成し、これにキャリア輸送層3を積層して感光層4を形成したものであり、(2)はこれらのキャリア発生層2とキャリア輸送層3を逆にした感光層4'を形成したものである。(3)は(1)の層構成の感光層4と導電性支持体1の間に中間層5を設けたものである。(5)の層構成はキャリア発生物質6と

40 キャリア輸送物質7を含有する感光層4''を形成したものであり、(6)はこのような感光層4''と導電性支持体1との間に中間層5を設けたものである。(7)の層構成は1の導電性支持体上にキャリア発生層2を設けたものであり、(8)はキャリア発生層2と導電性支持体1との間に中間層5を設けたものである。これら(1)から(8)の構成においては最表層には780nmの単色光に対する透過率が90%以下である保護層8が設けられている。

50 【0039】感光層の形成においてはキャリア発生物質又はキャリア輸送物質を単独でもしくはバインダや添加

剤とともに溶解させた溶液を塗布する方法が有効である。しかし、一般にキャリア発生物質の溶解度は低いため、そのような場合キャリア発生物質を超音波分散機、ボールミル、サンドミル、ホモミキサ等の分散装置を用いて適当な分散媒中に微粒子分散させた液を塗布する方法が有効となる。この場合、バインダや添加剤は分散液中に添加して用いられるのが通常である。

【0040】感光層の形成に使用される溶剤或は分散媒としては広く任意のものをを用いることができる。例えば、ブチルアミン、エチレンジアミン、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸-*i*-ブチル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチレングリコールジメチルエーテル、トルエン、キシレン、アセトフェノン、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等が挙げられる。

【0041】キャリア発生物質もしくはキャリア輸送層の形成にバインダを用いる場合に、バインダとして任意のものを選ぶことができるが、特に疎水性でかつフィルム形成能を有する高分子重合体が望ましい。このような重合体としては例えば次のものをあげることができるが、これらに限定されるものではない。

ポリカーボネート	ポリカーボネートZ樹脂
アクリル樹脂	メタクリル樹脂
ポリ塩化ビニル	ポリ塩化ビニリデン
ポリスチレン	スチレン-ブタジエン共重合体
ポリ酢酸ビニル	ポリビニルホルマール
ポリビニルブチラール	ポリビニルアセタール
ポリビニルカルバゾール	スチレン-アルキッド樹脂
シリコン樹脂	シリコン-アルキッド樹脂
シリコン-ブチラール樹脂	ポリエステル
ポリウレタン	ポリアミド
エポキシ樹脂	フェノール樹脂
塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体	
塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体	
塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体	

バインダに対するキャリア発生物質の割合は10~600重量%が望ましく、さらには、50~400重量%とするのが望ましい。バインダに対するキャリア輸送物質の割合は10~500重量%とするのが望ましい。キャリア発生物質の厚さは0.01~20 μm とされるが、さらには0.05~5 μm が好ましい。キャリア輸送層の厚みは1~100 μm であるが、さらには5~30 μm が好ましい。

【0042】次に本発明においては感光層の上層に保護層が設けられるが、保護層に使用される樹脂は熱可塑性、熱硬化性のいずれの樹脂も使用することができ、またこれらの樹脂を混合して使用してもかまわない。保護層に用いられる樹脂としては例えば前記キャリア発生物質、キャリア輸送層に用いられる樹脂が挙げられるが、この他にも縮重合型、付加重合型の熱硬化性樹脂を挙げることができる。縮重合型にはフェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、グアナミン樹脂、及びシリコン樹脂等があり、また付加重合型には不飽和ポリエステル樹脂、アルキル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、エポキシ樹脂及びポリブタジエン樹脂等がある。

【0043】尚、性能を損なわぬ範囲でその他の樹脂を併用しても良い。

【0044】保護層のバインダに対する赤外吸収色素の割合は0.0001~10重量%であり、特に好ましくは0.001~1重量%である。保護層の厚みは1~100 μm であるが、さらには3~20 μm が好ましい。また保護層中には必要に応じてキャリア輸送物質を含有させてもよい。

【0045】上記感光層には感度の向上や残留電位の減少、或は反復使用時の疲労の低減を目的として電子受容性物質を含有させることができる。このような電子受容性物質としては例えば、無水琥珀酸、無水マレイン酸、ジプロム無水琥珀酸、無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、テトラプロム無水フタル酸、3-ニトロ無水フタル酸、4-ニトロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水メリット酸、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、*o*-ジニトロベンゼン、*m*-ジニトロベンゼン、1,3,5-トリニトロベンゼン、*p*-ニトロベンゾニトリル、ピクリルクロライド、キノンクロロイミド、クロラニル、プロマニル、ジクロロジシアノ-*p*-ベンゾキノ、アントラキノン、ジニトロアントラキノン、9-フルオレニリデンマロノニトリル、ポリニトロ-9-フルオレニリデンマロノニトリル、ピクリン酸、*o*-ニトロ安息香酸、*p*-ニトロ安息香酸、3,5-ジニトロ安息香酸、ペンタフルオロ安息香酸、5-ニトロサリチル酸、3,5-ジニトロサリチル酸、フタル酸、メリット酸、その他の電子親和力の大きい化合物を挙げることができる。電子受容性物質の添加割合はキャリア発生物質の重量100に対して0.01~200が望ましく、さらには0.1~100が好ましい。

【0046】また、上記感光層中には保存性、耐久性、耐環境依存性を向上させる目的で酸化防止剤や光安定剤等の劣化防止剤を含有させることができる。そのような目的に用いられる化合物としては例えばトコフェロール等のクロマノール誘導体及びそのエーテル化合物もしくはエステル化合物、ポリアリールアルカン化合物、ハイドロキノン誘導体及びそのモノ及びジエーテル化合物、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、チオエーテル化合物、ホスホン酸エステル、亜磷酸

エステル、フェニレンジアミン誘導体、フェノール化合物、ヒンダードフェノール化合物、直鎖アミン化合物、環状アミン化合物、ヒンダードアミン化合物などが有効である。特に有効な化合物の具体例としては「IRGANOX 1010」、「IRGANOX 565」(チバ・ガイギー社製)、「スミライザー BHT」、「スミライザーMDP」(住友化学工業社製)等のヒンダードフェノール化合物、「サノール LS-262 6」、「サノール LS-622LD」(三共社製)等のヒンダードアミン化合物が挙げられる。

【0047】中間層、保護層等に用いられるバインダとしては、上記のキャリア発生層及びキャリア輸送層用に挙げたものを用いることができるが、そのほかにナイロン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル-メタクリル酸共重合体等のエチレン系樹脂、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体等が有効である。また、メラミン、エポキシ、イソシアネート等の熱硬化或は化学的硬化を利用した硬化型のバインダを用いることができる。

【0048】導電性支持体としては金属板、金属ドラムが用いられる他、導電性ポリマーや酸化インジウム等の導電性化合物、もしくはアルミニウム、パラジウム等の金属の薄層を塗布、蒸着、ラミネート等の手段により紙やプラスチックフィルムなどの基体の上に設けてなるものを用いることができる。

【0049】

【実施例】次に実施例によって本発明を具体的に説明する。

【0050】実施例1〜3

図2のブラッグ角 2θ の 9.5° 、 24.1° 、 27.2° にピークを有するチタニルフタロシアニン1重量部にメチルエチルケトン100重量部、ポリビニルブチラール樹脂1重量部を加え、ボールミルを用いて分散した。得られた分散液の一部を蒸発乾固の後、X線回折スペクトルを測定すると図3のようであった。

【0051】一方、アルミニウムを蒸着したポリエステルベース上にワイヤバー塗布法によって、ポリアミド樹脂「CM-8000」(東レ社製)からなる厚さ $0.3\mu\text{m}$ の下引層を設けた後、得られた分散液をワイヤバー塗布して厚さ $0.2\mu\text{m}$ のキャリア発生層とした。次いでキャリア輸送物質(21)1重量部とポリカーボネート樹脂「ユーピロン Z-200」(三菱瓦斯化学社製)1.33重量部、及び微量のシリコンオイル「KF-54」(信越化学社製)を1,2-ジクロルエタン8重量部に溶解させた液をブレード塗布して厚さ $20\mu\text{m}$ のキャリア輸送層を形成させた。更にポリカーボネート樹脂「ユーピロン Z-200」(三菱瓦斯化学社製)1重量部とシリコンナフタロシアニン(2)を1,2-ジクロルエタン6重量部に添加して溶解させた後、この液をキャリア輸送層上に塗布して厚さ $5\mu\text{m}$ の保護層とした。このようにして得られた感光体をサ

ンプル1〜3とする。

【0052】実施例4

実施例3においてポリビニルブチラール樹脂の代りにシリコン-ブチラール樹脂を用いた他は実施例3と同様にして本発明の感光体を得た。これをサンプル4とする。

【0053】実施例5

実施例4において得られた分散液に1,4-ブタンジオール1重量部を添加した他は実施例4と同様にして感光体を作製した。これをサンプル5とする。

【0054】実施例6

実施例3におけるチタニルフタロシアニンを図4のブラッグ角 2θ の 27.2° 、 24.1° 、 9.0° にピークを有するX線回折スペクトルを示すチタニルフタロシアニンに変えた他は実施例3と同様にして本発明の感光体を得た。これをサンプル6とする。

【0055】比較例(1)

実施例1においてシリコンナフタロシアニンを除いた他は実施例1と同様にして比較の感光体を得た。これらを比較サンプル(1)とする。

【0056】比較例(2)

実施例5においてシリコンナフタロシアニンを除いた他は実施例5と同様にして比較の感光体を得た。これらを比較サンプル(2)とする。

【0057】比較例(3)

実施例6において、本発明中のシリコンナフタロシアニンを除いた他は実施例6と同様にして比較の感光体を得た。これらを比較サンプル(3)とする。

【0058】実施例7及び8

アルミニウムを蒸着したポリエステルベース上に、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体(エスレックMF-10:積水化学工業社製)よりなる厚さ $0.1\mu\text{m}$ の中間層を形成した。次いでキャリア輸送物質(2)/ポリカーボネート樹脂(パンライトL-1250, 帝人化成社製)=75/100(重量比)を16.5%含有する1,2-ジクロルエタン溶液を前記中間層上にディップ塗布、乾燥して $15\mu\text{m}$ 厚のキャリア輸送層を得た。

【0059】次いで図2のブラッグ角 2θ の 9.5° 、 24.1° 、 27.2° にピークを有するチタニルフタロシアニン1重量部にメチルエチルケトン30重量部、ポリビニルブチラール樹脂1重量部を加え、サンドミルを用いて分散した。得られた分散液の一部を蒸発乾固の後、X線回折スペクトルを測定すると図3のようであった。この分散液を前記キャリア輸送層上にスプレー塗布方法により厚さ $1\mu\text{m}$ の感光層を形成した。

【0060】さらに2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノンをボールミルで24時間粉砕し、パンライトL-1250を6重量部、1,2-ジクロルエタンを100重量部、酸化防止剤「サノールLS2626」(三共社製)1重量部よりなる溶液に3重量部を加え、さらにキャリア輸送物質(2)2重

量部及びシリコンナフタロシアニン(1)を加えて分散液を得た。

【0061】この分散液にモノクロルベンゼンを加えてもモノクロルベンゼン/1,2-ジクロルエタン=3/7(体積比)になるように調製したものを感光層上にスプレー塗布方法により厚さ5 μ mの保護層を形成し、積層構成の感光体層を有する本発明の感光体試料を得た。これをサンプル7、サンプル8とする。

【0062】比較例(4)

実施例7においてシリコンナフタロシアニンを除いた他は実施例7と同様にして比較の感光体を得た。これらを比較サンプル(4)とする。

【0063】実施例9及び10

図2のブラッグ角 2θ の9.5°、24.1°、27.2°にピークを有するチタニルナフタロシアニン4重量部、ポリエステル樹脂(「アルマテックスP-645」三井東洋化学社製)8重量部、メラミン樹脂(「ユーバン21R」三井東洋化学社製)2重量部及びシクロヘキサノン90部をサンドミルを用いて分散して分散液を得た。この分散液をアルミニウムを蒸着したポリエステルベース上にブレード塗布した後、120℃で1時間熱処理して、膜厚15 μ mの感光層を得た。

【0064】次にポリカーボネート樹脂「ユーピロンZ-200」(三菱瓦斯化学社製)1.33重量部、及び微量のシリコンオイル「KF-54」(信越化学社製)を1,2-ジクロルエタン8重量部に溶解させた液にシリコンナフタロシアニン(2)を添加して溶解させた後、この液を感光層上に塗布して厚さ5 μ mの保護層とした。このようにして得られた感光体をサンプル9、10とする。

【0065】比較例(5)

実施例9において保護層中のシリコンナフタロシアニンを除いた他は実施例9と同様にして感光体を作製した。これを比較サンプル(5)とする。

【0066】評価1

得られたサンプルの保護層の780nm光に対する透過率T(%)を測定した。

【0067】評価2

得られたサンプルを20℃、50%RHの環境下にて「Konica 9028」(コニカ社製、半導体レーザ光源使用)改造機に搭載し、グリッド電圧 V_g を600Vに調節し、未露光部電位 V_s 及び0.7mWの光照射時の露光部の電位 V_L を測定した。次にサンプルを10℃、20%RHの環境に移し十分環境に順応させた後、前述の条件で V_s 、 V_L を測定した。また、10℃、20%RHの環境下において1万ブリントの繰返し使用を行った後の V_s 、 V_L も合わせて測定した。

【0068】評価3

サンプルはまた55℃、80%RHの雰囲気下に一週間放置した後、20℃、50%RHの環境下で「Konica 9028」の改造機に搭載し、 V_s 、 V_L を測定した。

【0069】評価の結果は表1に示した。本発明の感光体は湿度変動、繰返し使用による感光体特性の変化の低減、分散液及び感光体の安定化に著しい効果を示すとともに用いた赤外吸収色素の添加量に応じて用途にあった感度を有する感光体を得ることができる。

【0070】

【表1】

測定条件 試料No.	添加量 $\times 10^{-5}$ 重量部	T (%)	20℃, 50%RH		10℃, 20%RH				20℃, 50%RH	
			初 期		初 期		1 万 P 後		放置後	
			V _H	V _L	V _H	V _L	V _H	V _L	V _H	V _L
実施例 1	0.8	60	-758	-47	-756	-58	-754	-59	-760	-49
実施例 2	1.6	42	-758	-64	-759	-76	-756	-79	-755	-65
実施例 3	3.2	20	-756	-100	-754	-104	-751	-109	-755	-98
実施例 4	3.2	20	-759	-95	-758	-98	-756	-95	-758	-92
実施例 5	3.2	20	-754	-97	-752	-99	-751	-99	-753	-96
実施例 6	3.2	20	-741	-125	-740	-129	-733	-135	-740	-122
実施例 7	0.8	59	735	52	730	58	728	61	732	54
実施例 8	3.2	21	739	120	735	128	730	133	737	123
実施例 9	0.8	60	680	34	675	37	670	42	683	35
実施例 10	3.2	20	688	679	682	675	679	669	700	692
比較例(1)	—	98	-758	-35	-756	-38	-739	-61	-755	-37
比較例(2)	—	97	-752	-38	-750	-40	-739	-53	-755	-41
比較例(3)	—	98	-740	-71	-735	-80	-712	-129	-738	-74
比較例(4)	—	98	733	47	730	55	722	81	731	49
比較例(5)	—	97	681	35	676	36	655	66	683	36

単位：(V)

【0071】評価4

「Konica 9028」(コニカ社製)改造機に実施例9、10及び比較例5で得られた感光体を装着した。これらのサンプルを帯電した後、波長780nmのレーザ光を光量を変化させて照射し、0.7秒後の表面電位を測定した。結果を図5に示す。

【0072】本発明では単層感光体においても保護層中のナフタロシアニンの添加量によって特性を損なうことなく、また素材を換えることなく光量依存性を変化させることができる。つまり素材を換えることなく用途に応じた感度の感光体を提供することができることが確認された。

【0073】

【発明の効果】本発明の構成によって、キャリア発生物質及びキャリア輸送物質を換えることなく、また電子写真感光体に要求される諸特性を損なわずに光減衰特性を所望の特性に調整することが可能となった。更に本発明の電子写真感光体は種々の環境下においても安定でかつ繰返し使用時の電位安定性を大幅に向上させることができる。

30 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電子写真感光体の断面図。

【図2】実施例1で用いられるチタニルフタロシアニンのX線回折スペクトル図。

【図3】実施例1において分散液を蒸発乾固した後のX線回折スペクトル図。

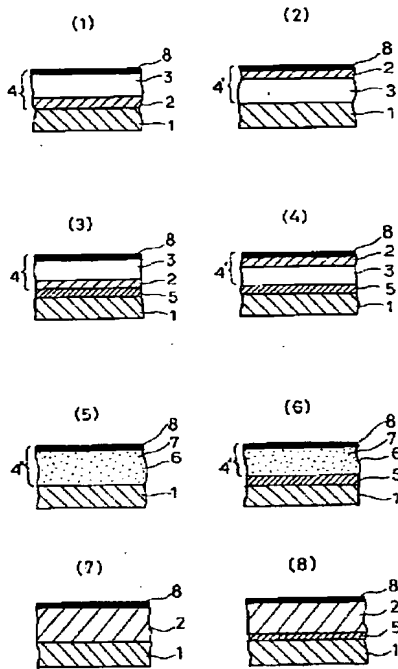
【図4】実施例6に用いられるチタニルフタロシアニンのX線回折スペクトル図。

【図5】評価4により得られる照射光量と表面電位の関係を表したグラフ。

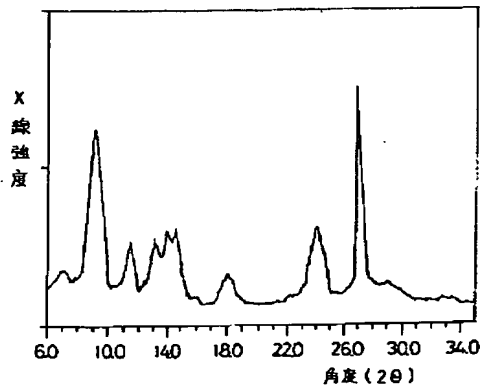
40 【符号の説明】

- 1, 1' 導電性支持体
- 2 キャリア発生物質
- 3 キャリア輸送層
- 4, 4' 感光層
- 5 中間層
- 6 キャリア発生物質
- 7 キャリア輸送物質
- 8 保護層

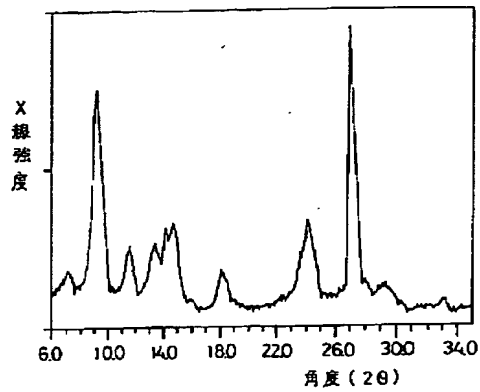
【図1】



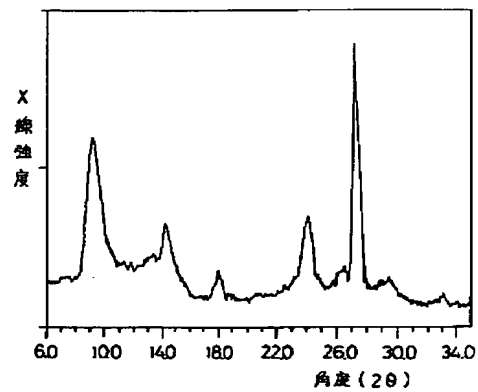
【図3】



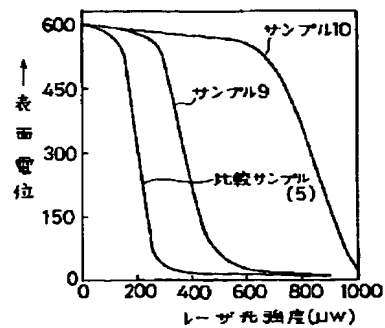
【図2】



【図4】



【図5】



(19)

特開平6-123993

フロントページの続き

(72)発明者 藤巻 義英
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式
会社内

THIS PAGE BLANK (USPTO)